

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 août 2005 (11.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/073292 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **C08J 5/18**,  
B32B 27/14, D06N 7/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/003169

(22) Date de dépôt international :  
9 décembre 2004 (09.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0315624 31 décembre 2003 (31.12.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
**ARKEMA** [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800  
Puteaux (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DEVIC**,  
**Michel** [FR/FR]; 22, rue Georges Clémenceau, F-69110  
Sainte-Foy-Les-Lyon (FR). **BONNET, Philippe** [FR/FR];  
12, rue du Capitaine Robert Cluzan, F-69007 Lyon (FR).  
**LACROIX, Eric** [FR/FR]; 1107, route d'Anse, F-69480  
Ambérieux d'Azergues (FR). **PERDRIEUX, Sylvain**  
[FR/FR]; 707, rue de la Maçonnière, F-69390 Charly (FR).

(74) Mandataires : **POCHART, François** etc.; Cabinet  
Hirsch-Pochart et Associés, 58, Avenue Marceau, F-75008  
Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,  
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclaration en vertu de la règle 4.17 :**

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: REINFORCED FLUOROPOLYMER PLATES, PRODUCTION METHODS THEREOF, CORROSION-RESISTANT  
REACTORS CONTAINING SAID PLATES, PRODUCTION METHODS OF SAME AND FLUORINATION METHODS PER-  
FORMED IN SAID REACTORS

(54) Titre : PLAQUES DE POLYMERE FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE FABRICATION, REACTEURS CONTE-  
NANT CES PLAQUES RESISTANTS A LA CORROSION, LEURS PRECEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES DE FLUO-  
RATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS

(57) Abstract: The invention relates to a reinforced fluoropolymer plate comprising a fluoropolymer layer on one of the faces thereof  
and a carbon fibre sheet on the other face of same, whereby at least part of the carbon fibre sheet is impregnated with fluoropolymer.  
The invention also relates to an acid-corrosion-resistant chemical reactor comprising said plates, the production methods thereof and  
the uses of same in processes in superacid media.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet une plaque de polymère fluoré renforcée comprenant à l'une de ses faces une couche de  
polymère fluoré, et à l'autre face une nappe de fibres de carbone, au moins une partie de la nappe de fibres de carbone étant imprégnée  
de polymère fluoré. L'invention a aussi pour objet un réacteur chimique résistant à la corrosion acide comprenant lesdites plaques,  
leurs procédés de fabrication et leurs utilisations dans des procédés en milieu superacide.

WO 2005/073292 A1

PLAQUES DE POLYMERE FLUORE RENFORCEES, PROCEDES DE  
FABRICATION, REACTEURS CONTENANT CES PLAQUES RESISTANTS A LA  
CORROSION, LEURS PROCEDES DE FABRICATION, ET PROCEDES DE  
FLUORATION MIS EN OEUVRE DANS CES REACTEURS.

5

Domaine de l'invention

La présente invention se rapporte à des plaques de polymère fluoré renforcées à l'une de ses faces par des fibres de carbone, à un réacteur chimique résistant à la corrosion acide  
10 comprenant lesdites plaques, leurs procédés de fabrication et leurs utilisations dans des procédés en milieu superacide.

Art antérieur et problème technique

Les réactions en milieu superacide, en particulier les  
15 réactions de fluoration en phase liquide nécessitent pour être efficaces d'utiliser un milieu réactionnel riche en HF et en  $\text{SbCl}_5$  (ou  $\text{SbCl}_x\text{F}_y$ ) et des températures élevées (80 à 120°C). L'HF anhydre sous forme de phase liquide forme avec  $\text{SbCl}_5$  un milieu superacide très corrosif. Les métaux et alliages usuels  
20 anti-corrosion comme les aciers inoxydables, les inconels, le nickel, les hastelloy, etc. n'ont pas une résistance suffisante pour réaliser un réacteur industriel.

Une solution (JP 07-233102) consiste à appliquer un  
25 revêtement en polymère fluoré à l'intérieur du réacteur en acier inox. Une autre solution (US 4166536, US 3824115) consiste à utiliser un polymère fluoré contenant des particules de substances inorganiques telles que de la silice, du graphite ou du carbone.

30

Cependant, l'application de ce type de revêtement à l'intérieur du réacteur soulève de nombreux problèmes techniques comme le souligne le brevet WO 99/00344:

- Les dépôts de polymères obtenus par pulvérisation et  
35 fusion de poudre de polymère sont poreux, le métal est attaqué par l'HF et le revêtement se décolle.

- Les dépôts obtenus par fusion et rotomoulage sont plus épais et étanches, mais cette technique se limite aux réacteurs de petites dimensions (<3785 litres) et, de plus, ces revêtements même épais sont encore légèrement perméables et des acides finissent par pénétrer entre la couche de polymère et la paroi en métal du réacteur et des surpressions se créent et provoquent des gonflements et des déformations importantes du revêtement en polymère fluoré.

Le brevet WO 99/00344 propose d'évacuer ces surpressions par le percement de petits trous dans la paroi du réacteur (0,31 cm à 1,27 cm de diamètre).

L'utilisation d'un revêtement en polymère fluoré dans un réacteur industriel n'est en outre possible à ce jour qu'à faible température (20 à 40°C) car le coefficient de dilatation des polymères fluorés est très supérieur à celui de l'acier. Aux températures nécessaires à la fluoration en phase liquide des chloroalcanes (80 à 120°C), la dilatation de l'enveloppe (liner) est très importante et provoque des désordres structurels (plis, tension, déformation, déchirures, arrachements) aggravés par la faible résistance mécanique du polymère à chaud.

Par ailleurs, les problèmes de dilatation différentielle entre le polymère et le métal dans les réacteurs qui entraînent des décollements et arrachements du revêtement sont connus. Des solutions qui utilisent des revêtements multicouches de polymères fluorés, et de résine (US 3779854) et de fibres de verre existent mais sont totalement inadaptées à la mise en œuvre de réactions en milieu super acide tel que l'HF.

Jusqu'à maintenant donc, aucune solution satisfaisante n'a été trouvée pour réaliser des réacteurs résistants sur le plan chimique et mécanique à des milieux corrosifs superacides.

Résumé de l'invention.

L'invention a pour but de proposer des plaques de polymères fluorés renforcées à l'une de ses faces de fibres de carbone et un nouveau type de réacteur comprenant ces plaques résistant à la fois sur le plan mécanique et chimique aux milieux corrosifs acides.

Ces plaques peuvent constituer un revêtement interne flottant dans le réacteur, ou bien faire partie intégrante de la paroi du réacteur.

L'invention se rapporte donc à :

1. Plaque de polymère fluoré renforcée comprenant à l'une de ses faces une couche de polymère fluoré, et à l'autre face une nappe de fibres de carbone, au moins une partie de la nappe de fibres de carbone étant imprégnée de polymère fluoré.
2. Plaque selon le point 1 dans lequel l'épaisseur imprégnée de polymère représente au moins 10% de l'épaisseur de la nappe de fibres de carbone, de préférence 10% à 90%, avantageusement de 30 à 70%.
3. Plaque selon le point 1 ou 2, dans lequel le polymère fluoré est choisi dans le groupe consistant en le polychloro-trifluoroéthylène (PCTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène (FEP), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropylvinyl-ether (PFA), les copolymères du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène (ETFE), les polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène (E-CTFE) et leurs mélanges.
4. Plaque selon l'un des points 1 à 3 dans lesquels le polymère fluoré est le copolymère de tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP).

5. Plaque selon l'un des points 1 à 4 dont l'épaisseur totale est comprise entre 1 et 20 mm de préférence 2 à 5 mm.
- 5 6. Plaque selon l'un des points 1 à 5 dans laquelle la nappe de fibres de carbone est sous la forme de nappe tissée ou non tissée, de préférence sous forme de nappe de fibres de carbone croisées.
- 10 7. Plaque selon l'un des points 1 à 6 dans laquelle la nappe de fibres de carbone a une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 mm de préférence 0,5 à 3 mm.
- 15 8. Plaque selon l'un des points 1 à 7 comprenant:
  - une couche de polymère fluoré à l'une des faces de la plaque,
  - une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré à l'autre face de la plaque, et
  - une couche centrale constituée de fibres de carbone
- 20 imprégnées de polymère fluoré.
9. Utilisation de plaque selon l'un des points 1 à 8 pour la confection de revêtements flottants pour des réacteurs, réservoirs, éléments de tuyauteries destinés
- 25 à être en contact avec des milieux corrosifs acides et/ou super acides.
10. Revêtement flottant comprenant une pluralité de plaques selon l'un des points 1 à 8 les dites plaques étant
- 30 soudées entre elles bord à bord.
11. Réacteur comprenant:
  - une paroi interne métallique, et
  - un revêtement flottant selon le point 10, situé sur
- 35 tout ou partie de la paroi interne du réacteur, la face du revêtement comprenant les fibres de carbone

libres de polymère fluoré étant positionnée contre la paroi interne métallique du réacteur.

12. Réacteur selon le point 11 comprenant en outre:

- 5       - une pluralité d'orifices dans la paroi interne, reliés à un réseau de canalisation;
- un dispositif de régulation de pression connecté au réseau de canalisation maintenant la pression dans l'espace entre la couche de polymère fluoré et la  
10       paroi interne inférieure à la pression régnant à l'intérieur du réacteur.

13. Réacteur comprenant une paroi interne comprenant une ou plusieurs plaques selon l'un des points 1 à 8 renforcée  
15       par une couche en matériau composite et fibres de carbone.

14. Réacteur selon le point 13 comprenant autour de la paroi interne une enveloppe supplémentaire externe  
20       métallique non jointive.

15. Procédé de fabrication des plaques selon l'un des points 1 à 8 comprenant:

- 25       - la mise en contact de la nappe de fibres de carbone avec le polymère fluoré;
- la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré; et
- le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.

30       16. Procédé de fabrication selon le point 15, dans lequel:  
      - la mise en contact et la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré sont obtenues par extrusion dudit polymère fluoré sur la nappe de fibres.

35       17. Procédé de fabrication d'un revêtement flottant selon le point 10 comprenant:

6

- la fourniture d'au moins une plaque selon l'un des points 1 à 8;
- la découpe et la mise en forme de cette plaque à l'intérieur d'un réacteur métallique, la face revêtue de tissu de fibres de carbone étant au contact de la paroi métallique du réacteur;
- éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque.

10 18. Procédé de fabrication d'un réacteur selon le point 13 comprenant:

- la fourniture d'au moins une plaque selon l'un des points 1 à 8;
- la découpe et la mise en forme de cette plaque sur une forme, la face en polymère fluoré étant au contact de la forme;
- éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque;
- l'application d'au moins une couche de matériau composite et une nappe de fibres de carbone sur ladite face libre, puis polymérisation du matériau composite.

25 19. Procédé de fluoration en phase liquide dans lequel ladite réaction est mise en œuvre dans un réacteur selon l'un des points 11 à 14.

20. Procédé de fluoration selon le point 20 dans lequel la température est comprise entre 60 et 150°C.

30

**Exposé détaillé de l'invention.**

L'épaisseur de la plaque finale de polymère fluoré renforcée peut être de 1 à 20 mm et de préférence 2 à 5 mm.

35 Les polymères fluorés (PF) utilisés dans l'invention sont des polymères thermoplastiques résistants aux milieux acides notamment choisis dans le groupe consistant en le polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF),

les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène (FEP), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropylvinyl-ether (PFA), les copolymères du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène(ETFE), les polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène (E-CTFE) et leurs mélanges.

De préférence, le polymère fluoré utilisé est le copolymère de tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP) pour ses propriétés de non diffusion de l'antimoine (Sb) dans le polymère. Le FEP utilisé présente de 10 à 15% et de préférence 12 % en poids de hexafluoropropylène.

La couche de PF assure la résistance chimique de la plaque une fois formée et permet de protéger le métal du réacteur de la corrosion grâce à son étanchéité par son action barrière.

Les fibres de carbone sont utilisées sous forme de nappes de fibres (ou tissu), en particulier tissées ou non tissées identiques à celles utilisées habituellement dans l'industrie des matériaux composites en fibres de carbone (automobile, ski, bateau).

Les fibres de carbone sont utilisées sous forme de tissage ou d'enroulement selon les techniques classiques de fabrication des composites en fibres de carbone.

De préférence, on utilise des nappes de fibres de carbone croisées.

L'épaisseur de la nappe de fibres de carbone peut être comprise entre 0,1 et 10 mm, de préférence 0,5 et 3 mm. L'épaisseur choisie dépend du type d'application ultérieure de la plaque renforcée.

La nappe de fibres de carbone augmente la résistance mécanique de la couche de PF et en particulier sa résistance au fluage à chaud.

Elle permet l'accrochage ultérieur de matériau composite sur la couche de fibres de carbone libre de PF en particulier dans le cas d'un réacteur en composite comme décrit plus loin.

Le procédé de fabrication des plaques renforcées peut comprendre la mise en contact des fibres de carbone avec le



polymère fluoré; la fusion d'une face de la plaque de polymère fluoré, l'application des fibres de carbone sur la face de polymère fondu; le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.

5

La nappe de fibres de carbone est liée à une face de la plaque de PF par fusion du PF en contact avec la nappe et pénétration du PF fondu à travers au moins une partie de l'épaisseur de la nappe.

10

Selon un mode préféré de réalisation la plaque de polymère fluoré renforcée comprend:

15

- une couche de polymère fluoré à une face de la plaque;
- une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré à l'autre face de la plaque;
- une couche centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré.

20

La mise en œuvre peut se faire par chauffage d'une face de la plaque de PF jusqu'à fusion d'une couche superficielle de PF, puis application de la nappe et pressage sous forte pression jusqu'à refroidissement du PF.

25

On peut aussi avantageusement employer les techniques de coextrusion du PF et de la nappe pendant la fabrication de la plaque de PF.

L'imprégnation de la nappe de fibres de carbone par le PF fondu peut être effectuée au moins partiellement.

30

L'épaisseur d'imprégnation (taux d'imprégnation) est d'au moins 10%, de préférence 10 à 90 % de l'épaisseur de la nappe ou tissu de fibres de carbone et avantageusement de 30 à 70 %.

35

Du fait de l'imprégnation partielle, la partie de la nappe de fibres de carbone non imprégnée peut, grâce à sa porosité, servir d'espace libre (pour les gaz) entre la paroi métallique intérieure du réacteur et la couche étanche de PF, en particulier dans le cas d'un réacteur revêtu d'un liner comme décrit plus loin.

Ainsi le taux d'imprégnation tel que définit plus haut est suffisant pour assurer la solidité de l'accrochage de la nappe sur le PF, pour assurer le renforcement mécanique de la plaque de PF dont les caractéristiques mécaniques à chaud sont trop  
5 faibles et enfin pour assurer la stabilité dimensionnelle de la plaque de PF lors de la dilatation du polymère sous l'action de la température.

Une fois formées, les plaques renforcées peuvent servir à la  
10 fabrication d'un revêtement flottant (dit liner) de réacteur.

Ce liner est réalisé avec une ou plusieurs plaques de PF renforcées de fibres de carbone à une face. Lorsque le liner est réalisé avec plusieurs plaques celles ci sont soudées bord à bord.

15 En utilisant le FEP on obtient un revêtement particulièrement étanche faisant obstacle en particulier à la diffusion de l'antimoine. Le FEP a aussi l'avantage d'être facile à souder à basse température.

20 Dans le liner selon l'invention, la nappe de fibres de carbone est très solidement liée à la plaque de PF (extrusion du PF à travers une face de la nappe de fibres de carbone). Cette armature en fibres de carbone assure la stabilité dimensionnelle de la plaque de PF constituant le liner, la  
25 dilatation du PF s'effectue seulement sur l'épaisseur de la plaque. On évite ainsi le fluage et la formation de plis lors du chauffage du milieu réactionnel dans le réacteur.

Le liner (ou revêtement flottant) est appliqué à l'intérieur  
30 du réacteur ou sur seulement la partie du réacteur en contact avec le milieu corrosif (phase liquide), avantageusement le liner n'est appliqué que sur la cuve du réacteur.

La couche poreuse en tissu de fibres de carbone sur la face  
35 externe de la plaque de PF crée un espace perméable aux gaz. Cette couche poreuse améliore la répartition de la pression entre la paroi métallique du réacteur et le liner et évite

ainsi la formation de poches de gaz résultant de la diffusion de réactifs à travers la couche barrière de polymère fluoré.

5 Cet espace permet de collecter l'HF gazeux qui peut diffuser très légèrement à travers le PF sous l'action des hautes pressions de la réaction de fluoration (10 à 15 bars).

Cet espace créé par la couche poreuse permet également au gaz de circuler jusqu'aux orifices percés dans la paroi métallique du réacteur, lorsque de tels orifices sont présents.

10

Ces orifices sont reliés à un réseau de canalisations permettant éventuellement de contrôler la pression régnant dans cet espace et de la maintenir toujours inférieure à celle qui règne dans le réacteur. Le liner est ainsi toujours plaqué  
15 fortement contre la paroi du réacteur sous l'effet de la pression sans utilisation de colles qui ne résistent pas à la diffusion de l'HF ; il est de plus ainsi facilement démontable.

Pour ce faire, le réacteur peut comporter un dispositif  
20 permettant de maintenir une pression inférieure à la pression du réacteur dans l'espace compris entre la paroi intérieure en métal du réacteur et la paroi externe armée de fibres de carbone du PF du liner.

25 Les canalisations aboutissent à un réservoir dont la pression est maintenue à une valeur toujours inférieure à celle du réacteur au moyen d'une pompe à vide (réacteur à pression atmosphérique) ou bien d'injection de gaz inerte. Cette différence de pression peut être de 0,1 à 15 bar et de  
30 préférence 0,5 à 2 bar.

Le diamètre des orifices peut être de 1 à 20 mm et une grille peut être placée du côté de l'orifice en contact avec le liner. Le diamètre de cette grille est avantageusement  
35 supérieur à celui de l'orifice.

Le nombre d'orifices percés dans la paroi du réacteur dépend du diamètre de ces orifices et de l'épaisseur de la

nappe de fibres de carbone non imprégnée par le PF. Il peut être de 1 à 20 par m<sup>2</sup> de paroi et de préférence de 2 à 5 par m<sup>2</sup>.

La présence de cette couche poreuse permet aussi de réduire le nombre de trous nécessaires à l'évacuation des gaz sans  
5 diminuer l'efficacité de l'accrochage du liner sur la paroi métallique du réacteur sous l'action de la pression interne du réacteur.

Les réacteurs revêtus d'un liner tel que décrit ci-dessus  
10 sont capables de supporter des conditions de réactions en milieu super acide, en particulier les réactions de fluoration en phase liquide, telles que des températures allant de 0 à 150°C et de préférence 60 à 120°C et une pression de 1 à 15 bar absolus.

15 Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un réacteur (dit réacteur composite) dont la paroi comprend une couche interne de polymère fluoré, une couche centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré  
20 et une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré et imprégnée de matériau composite (dite couche composite en fibres de carbone)

Le matériau composite utilisé est de préférence une résine  
25 choisie parmi les résines compatibles avec les milieux (super) acides et en particulier l'HF. On peut utiliser en particulier le polysulfure de phénylène (PPS) et le polyétheréthercétone (PEEK).

Les fibres de carbone sont sous forme de nappes ou de  
30 tissus ou de fils.

Cette couche composite en fibres de carbone assure en particulier la résistance mécanique du réacteur, du réservoir ou des éléments de tuyauterie.

35 Son épaisseur est calculée en fonction des contraintes et en particulier de la pression d'utilisation du réacteur. Son

épaisseur peut aller de quelques millimètres à plusieurs centimètres.

Dans ce mode de réalisation les liaisons des couches actuelles sont les suivantes:

- 5       - la couche de composite est liée à la nappe de fibres de carbone (couche centrale) par la résine au niveau de la face libre de PF de la nappe;
- la couche centrale de la nappe de fibres de carbone est liée à la couche de PF par fusion du PF en contact avec  
10       cette nappe et pénétration du PF fondu à travers une partie de la nappe de fibres de carbone.

L'enrobage de la nappe de fibres de carbone par le PF est partiel seulement de façon que la surface de la nappe de  
15       fibres carbone en contact avec la couche de composite ne soit pas recouverte de PF et que l'accrochage du composite sur la nappe puisse s'effectuer par la résine.

Ces réacteurs composites peuvent être fabriqués selon le  
20       procédé dans lequel:

- dans une première étape, on réalise des plaques de PF renforcée par une nappe de fibres de carbone avec une face de la nappe libre de PF;
- la couche centrale de la nappe de fibres de carbone est  
25       liée à la couche de PF par fusion du PF en contact avec cette nappe et pénétration du PF fondu à travers une partie de la nappe de fibres de carbone. L'épaisseur de cette plaque de PF est de préférence de 2 à 5 mm et celle de la nappe de fibres de carbone de 0,5 à 3 mm;
- 30       - Comme précédemment la nappe de fibres de carbone est fixée sur le PF au moment de l'extrusion de la plaque et la nappe est enrobée par le PF fondu sur une partie de son épaisseur;
- 35       - dans une seconde étape une ou plusieurs de ces plaques sont alors découpées et appliquées sur une forme ayant les dimensions intérieures du réacteur, la face en PF

contre la forme, puis éventuellement soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud;

- dans une troisième étape, la couche en composite est alors mise en place par applications successives de matériau composite et de fibres de carbone autour de la forme revêtue de plaques de PF renforcée;
- puis après séchage et polymérisation, la forme intérieure est démontée pour dégager la paroi interne du réacteur composite.

Le réacteur en composite selon l'invention permet de limiter voire supprimer les problèmes de dilatation différentielle entre le polymère et le métal, évitant ainsi des décollements et arrachements du revêtement.

Selon un mode de réalisation particulier, lorsque les réacteurs, les réservoirs ou les éléments de tuyauterie sont utilisés sous des pressions élevées, une enveloppe métallique supplémentaire par exemple en acier peut être ajoutée autour du réacteur en composite.

Cette enveloppe n'est pas jointive, un espace de quelques centimètres est prévu pour permettre la dilatation du réacteur en composite. L'enveloppe en acier est dimensionnée pour résister à la pression du réacteur en cas de fuite ou de rupture du réacteur en composite.

Un dispositif de détection de fuite peut être ajouté pour détecter la présence de produits chimiques dans l'espace libre entre le réacteur en composite et l'enceinte métallique.

Lorsque l'on utilise le FEP comme polymère fluoré dans la fabrication des plaques renforcées, ses principaux défauts, c'est à dire un ramollissement et une dilatation trop importants à chaud, sont surmontés.

Ainsi l'emploi du FEP permet de réaliser un revêtement de réacteur (ou de réservoir ou bien d'élément de tuyauterie) efficace particulièrement pour la mise en œuvre des réactions

de fluoration des chloroalcanes en phase liquide, sous pression et à chaud.

Les réacteurs ainsi fabriqués avec les plaques renforcées selon l'invention sont capables de supporter des conditions de réactions en milieu super acide, en particulier les réactions de fluoration en phase liquide, telles que des températures allant de 0 à 150°C et de préférence 60 à 120°C et une pression de 1 à 15 bar absolus.

Les plaques selon l'invention sont utilisables pour fabriquer des revêtements flottants (liner) de réacteurs métalliques ou bien pour fabriquer des réacteurs, des réservoirs ou des éléments de tuyauterie en matériau composites utilisés pour la mise en réaction, le stockage ou le transport de produits acides corrosifs, en particulier les mélanges d'acide fluorhydrique et d'halogénure d'antimoine.

Les conditions d'utilisation des réacteurs, réservoirs ou éléments de tuyauterie comprennent des températures de 0 à 150°C et des pressions de 0 à 15 bar.

### Exemples

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans la limiter.

#### Exemple 1

##### Préparation des plaques de polymère fluoré renforcées.

On réalise des plaques de FEP revêtues sur une face de tissu de fibres de carbone. (nappe de fibres de carbone tissées)

L'épaisseur de la plaque de FEP est de 3 mm et celle du tissu de carbone de 1 mm.

Le tissu de carbone est fixé sur la plaque de FEP au moment de l'extrusion du FEP et le tissu est enrobé par le FEP fondu sur environ la moitié de son épaisseur.

L'épaisseur totale de la plaque est de 3.3 mm.

#### Exemple 2

Préparation d'un revêtement flottant (liner).

Les plaques préparées à l'exemple 1 de taille d'environ 3m<sup>2</sup> sont découpées et appliquées à l'intérieur de la cuve du réacteur, la face revêtue de tissu de fibres de carbone contre la paroi métallique. Les plaques découpées sont soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud pour former un revêtement continu étanche sur toute la surface intérieure de la cuve du réacteur y compris sur la partie de la cuve en contact avec le joint du couvercle du réacteur.

La découpe des plaques est effectuée de telle sorte que les soudures des plaques soient préférentiellement situées sur des surfaces à grand rayon de courbure.

Exemple 3Préparation du réacteur composite.

Les plaques préparées à l'exemple 1 de taille d'environ 3 m<sup>2</sup>, sont découpées et appliquées sur une forme ayant les dimensions intérieures du réacteur, la face en FEP contre la forme, puis soudées entre elles bord à bord par un jet de gaz chaud.

La couche en composite est alors mise en place par des applications successives de résine et de tissu de fibres de carbone autour de la forme.

Après séchage et polymérisation, la forme intérieure est démontée.

Exemple 4Essais de résistance en milieu super acide d'une plaque préparée selon l'exemple 1.

Un échantillon de plaque de FEP revêtu de tissu de fibres de carbone de dimension 2 cm x 2 cm x 3,3 mm est placé pendant 400 h dans un réacteur utilisé pour des réactions de fluoration en phase liquide selon les conditions suivantes:

Température : 80 à 110°C

Pression : 10 à 13 bar

Milieu de fluoration : mélange d'HF anhydre et de SbCl<sub>5</sub>

Réactifs soumis à la fluoration : trichloréthylène, dichlorométhane et trichloroéthane.



16

A l'issue de ces essais on ne constate aucune altération de l'échantillon, ni décollement de la couche de fibres de carbone, ni aucune perte de poids.

5

REVENDICATIONS

1. Plaque de polymère fluoré renforcée comprenant à l'une de ses faces une couche de polymère fluoré, et à l'autre face une nappe de fibres de carbone, au moins une partie de la nappe de fibres de carbone étant imprégnée de polymère fluoré.
2. Plaque selon la revendication 1 dans laquelle l'épaisseur imprégnée de polymère représente au moins 10% de l'épaisseur de la nappe de fibres de carbone, de préférence 10% à 90%, avantageusement de 30 à 70%.
3. Plaque selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le polymère fluoré est choisi dans le groupe consistant en le polychloro-trifluoroéthylène (PCTFE), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoropropène (FEP), les copolymères du tétrafluoroéthylène et du perfluoro-propylvinyl-ether (PFA), les copolymères du tétrafluoroéthylène et de l'éthylène (ETFE), les polymères du trifluorochloroéthylène et de l'éthylène (E-CTFE) et leurs mélanges.
4. Plaque selon l'une des revendications 1 à 3 dans laquelle le polymère fluoré est le copolymère de tétrafluoroéthylène et de hexafluoropropylène (FEP).
5. Plaque selon l'une des revendications 1 à 4 dont l'épaisseur totale est comprise entre 1 et 20 mm de préférence 2 à 5 mm.
6. Plaque selon l'une des revendications 1 à 5 dans laquelle la nappe de fibres de carbone est sous la forme de nappe tissée ou non tissée, de préférence sous forme de nappe de fibres de carbone croisées.

7. Plaque selon l'une des revendications 1 à 6 dans laquelle la nappe de fibres de carbone a une épaisseur comprise entre 0,1 et 10 mm de préférence 0,5 à 3 mm.
- 5 8. Plaque selon l'une des revendications 1 à 7 comprenant:
- une couche de polymère fluoré à l'une des faces de la plaque,
  - une couche de fibres de carbone libre de polymère fluoré à l'autre face de la plaque, et
  - 10 - une couche centrale constituée de fibres de carbone imprégnées de polymère fluoré.
- 15 9. Utilisation de plaque selon l'une des revendications 1 à 8 pour la confection de revêtements flottants pour des réacteurs, réservoirs, éléments de tuyauteries destinés à être en contact avec des milieux corrosifs acides et/ou super acides.
- 20 10. Revêtement flottant comprenant une pluralité de plaques selon l'une des revendications 1 à 8, les dites plaques étant soudées entre elles bord à bord.
11. Réacteur comprenant:
- une paroi interne métallique, et
  - 25 - un revêtement flottant selon la revendication 10, situé sur tout ou partie de la paroi interne du réacteur, la face du revêtement comprenant les fibres de carbone libres de polymère fluoré étant positionnée contre la paroi interne métallique du réacteur.
- 30 12. Réacteur selon la revendication 11 comprenant en outre:
- une pluralité d'orifices dans la paroi interne, reliés à un réseau de canalisation;
  - 35 - un dispositif de régulation de pression connecté au réseau de canalisation maintenant la pression dans l'espace entre la couche de polymère fluoré et la paroi

interne inférieure à la pression régnant à l'intérieur du réacteur.

5 13. Réacteur comprenant une paroi interne, comprenant une ou plusieurs plaques selon l'une des revendications 1 à 8, renforcée par une couche en matériau composite résine et fibres de carbone.

10 14. Réacteur selon la revendication 13 comprenant autour de la paroi interne une enveloppe supplémentaire externe métallique non jointive.

15 15. Procédé de fabrication des plaques selon l'une des revendications 1 à 8 comprenant:  
- la mise en contact de la nappe de fibres de carbone avec le polymère fluoré;  
- la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré; et  
- le pressage sous pression jusqu'à refroidissement du polymère.

20 16. Procédé de fabrication selon la revendication 15, dans lequel:  
- la mise en contact et la fusion d'une face de la plaque polymère fluoré sont obtenues par extrusion dudit polymère fluoré sur la nappe de fibres.

25 17. Procédé de fabrication d'un réacteur selon l'une des revendications 10 à 12 muni d'un revêtement flottant selon la revendication 10 comprenant:  
30 - la fourniture d'au moins une plaque selon l'une des revendications 1 à 8;  
- la découpe et la mise en forme de cette plaque à l'intérieur d'un réacteur métallique, la face revêtue de tissu de fibres de carbone étant au contact de la paroi  
35 métallique du réacteur;  
- éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque.

18. Procédé de fabrication d'un réacteur selon la revendication 13 comprenant:

- 5       - la fourniture d'au moins une plaque selon l'une des revendications 1 à 8;
- la découpe et la mise en forme de cette plaque sur une forme, la face en polymère fluoré étant au contact de la forme;
- 10       - éventuellement, la soudure bord à bord des découpes de ladite au moins une plaque;
- l'application d'au moins une couche de matériau composite et de fibres de carbone sur ladite face libre, puis polymérisation du matériau composite.

15   19. Procédé de fluoration en phase liquide dans lequel ladite réaction est mise en œuvre dans un réacteur selon l'une des revendications 11 à 14.

20   20. Procédé de fluoration selon la revendication 20 dans lequel la température est comprise entre 60 et 150°C.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003169

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/18 B32B27/14 D06N7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B32B C08J D06N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 504 528 A (FABIAN JAMES L ET AL) 12 March 1985 (1985-03-12) column 1, lines 7-48	1-8, 15, 16
Y	column 2, line 49 - column 3, line 22; claims	9-14, 17-20
Y	WO 99/00344 A (ALLIED SIGNAL INC) 7 January 1999 (1999-01-07) cited in the application page 5, lines 13-31; claims 4,9-20; examples	9-14, 17-20
X	US 3 962 373 A (PETRUCELLI FRANK) 8 June 1976 (1976-06-08) column 1, lines 44-61 column 3, lines 18-24, 46-49 column 4, lines 30-40	1-8, 15, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 April 2005

Date of mailing of the international search report

06/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/003169

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1978-20340A XP002283109 "Fabric for protection against splashes of hot substances - e.g. molten metals or chemicals, comprises carbon fibre base fabric treated with silicone resin and covered with fluorine resin e.g. PTFE" & JP 53 010799 A (IZUMI KK) 31 January 1978 (1978-01-31) abstract	1-8
X	----- WO 99/52971 A (TSIROVASILES JOHN C ; DUNHAM KEVIN L (US); MAJILITE MANUFACTURING (US)) 21 October 1999 (1999-10-21) page 1, paragraph 2 page 3, last paragraph page 4, last paragraph page 10, paragraph 1 page 16, paragraph 3 page 18, paragraph 3 - page 19, paragraph 2; figure 1	1-8, 15, 16
A	----- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0092, no. 02 (M-405), 20 August 1985 (1985-08-20) & JP 60 064814 A (FUJI DENKI SOUGOU KENKYUSHO:KK; others: 01), 13 April 1985 (1985-04-13) abstract	1-20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR2004/003169

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4504528	A	12-03-1985	AU 574692 B2	14-07-1988
			AU 3045084 A	17-01-1985
			CA 1222419 A1	02-06-1987
			DE 3425553 A1	07-02-1985
			GB 2143151 A , B	06-02-1985
			ZA 8405174 A	27-02-1985
WO 9900344	A	07-01-1999	US 5902912 A	11-05-1999
			AU 7984198 A	19-01-1999
			CN 1261337 A , C	26-07-2000
			DE 69802534 D1	20-12-2001
			DE 69802534 T2	18-07-2002
			EP 0993425 A1	19-04-2000
			ES 2167908 T3	16-05-2002
			JP 3290668 B2	10-06-2002
			JP 2002501545 T	15-01-2002
			WO 9900344 A1	07-01-1999
US 3962373	A	08-06-1976	CA 1056093 A1	05-06-1979
			DE 2545897 A1	29-04-1976
			FR 2288763 A1	21-05-1976
			GB 1487028 A	28-09-1977
			IT 1048240 B	20-11-1980
			JP 1255484 C	12-03-1985
			JP 51065157 A	05-06-1976
			JP 59025820 B	21-06-1984
JP 53010799	A	31-01-1978	JP 1024046 C	28-11-1980
			JP 55015228 B	22-04-1980
WO 9952971	A	21-10-1999	AU 3485199 A	01-11-1999
			WO 9952971 A1	21-10-1999
			US 6265082 B1	24-07-2001
JP 60064814	A	13-04-1985	NONE	



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003169

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08J5/18 B32B27/14 D06N7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B32B C08J D06N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 504 528 A (FABIAN JAMES L ET AL) 12 mars 1985 (1985-03-12) colonne 1, ligne 7-48	1-8, 15, 16
Y	colonne 2, ligne 49 - colonne 3, ligne 22; revendications	9-14, 17-20
Y	----- WO 99/00344 A (ALLIED SIGNAL INC) 7 janvier 1999 (1999-01-07) cité dans la demande page 5, ligne 13-31; revendications 4,9-20; exemples	9-14, 17-20
X	----- US 3 962 373 A (PETRUCELLI FRANK) 8 juin 1976 (1976-06-08) colonne 1, ligne 44-61 colonne 3, ligne 18-24,46-49 colonne 4, ligne 30-40 ----- -/-	1-8, 15, 16

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### ° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Otegui Rebollo, J

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1978-20340A XP002283109 "Fabric for protection against splashes of hot substances - e.g. molten metals or chemicals, comprises carbon fibre base fabric treated with silicone resin and covered with fluorine resin e.g. PTFE" &amp; JP 53 010799 A (IZUMI KK) 31 janvier 1978 (1978-01-31) abrégé</p>	1-8
X	<p>WO 99/52971 A (TSIROVASILES JOHN C ; DUNHAM KEVIN L (US); MAJILITE MANUFACTURING (US)) 21 octobre 1999 (1999-10-21) page 1, alinéa 2 page 3, dernier alinéa page 4, dernier alinéa page 10, alinéa 1 page 16, alinéa 3 page 18, alinéa 3 - page 19, alinéa 2; figure 1</p>	1-8,15, 16
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0092, no. 02 (M-405), 20 août 1985 (1985-08-20) &amp; JP 60 064814 A (FUJI DENKI SOUGOU KENKYUSHO:KK; others: 01), 13 avril 1985 (1985-04-13) abrégé</p>	1-20

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/003169

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4504528	A	12-03-1985	AU 574692 B2	14-07-1988
			AU 3045084 A	17-01-1985
			CA 1222419 A1	02-06-1987
			DE 3425553 A1	07-02-1985
			GB 2143151 A ,B	06-02-1985
			ZA 8405174 A	27-02-1985
WO 9900344	A	07-01-1999	US 5902912 A	11-05-1999
			AU 7984198 A	19-01-1999
			CN 1261337 A ,C	26-07-2000
			DE 69802534 D1	20-12-2001
			DE 69802534 T2	18-07-2002
			EP 0993425 A1	19-04-2000
			ES 2167908 T3	16-05-2002
			JP 3290668 B2	10-06-2002
			JP 2002501545 T	15-01-2002
			WO 9900344 A1	07-01-1999
US 3962373	A	08-06-1976	CA 1056093 A1	05-06-1979
			DE 2545897 A1	29-04-1976
			FR 2288763 A1	21-05-1976
			GB 1487028 A	28-09-1977
			IT 1048240 B	20-11-1980
			JP 1255484 C	12-03-1985
			JP 51065157 A	05-06-1976
			JP 59025820 B	21-06-1984
JP 53010799	A	31-01-1978	JP 1024046 C	28-11-1980
			JP 55015228 B	22-04-1980
WO 9952971	A	21-10-1999	AU 3485199 A	01-11-1999
			WO 9952971 A1	21-10-1999
			US 6265082 B1	24-07-2001
JP 60064814	A	13-04-1985	AUCUN	